

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-135776

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

H01M 6/06

H01M 4/75

(21)Application number : 03-326574

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 13.11.1991

(72)Inventor : WATANABE MITSUTOSHI
ISHIUCHI HIROSHI
MATSUMOTO KAZUNOBU
SUGIHARA MASAYOSHI
MIWA MASARU

(54) CYLINDRICAL ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the corrosion of zinc, suppress the generation of hydrogen gas from zinc, suppress the generation of hydrogen gas from a contact section between a negative electrode current collector and zinc, and suppress the reduction of the heavy-load characteristic in a cylindrical alkaline battery using mercury-less zinc as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: Lithium salt such as lithium hydroxide is added to an electrolyte as the corrosion inhibitor of zinc, the surface of a negative electrode current collector is plated with at least one kind of metal selected among a group of zinc, tin, and lead, the concentration of potassium hydroxide in the electrolyte is set to 35-45wt.%, and the concentration of zinc oxide is set to 3-7wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-135776

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	6/06	B		
	4/75	Z		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-326574

(22)出願日 平成3年(1991)11月13日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 渡辺 光俊

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 石内 博

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 松本 和伸

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 筒形アルカリ電池

(57)【要約】

【目的】 負極活物質として無水銀の亜鉛を用いる筒形アルカリ電池において、亜鉛の腐食を抑制して亜鉛からの水素ガスの発生を抑制するとともに、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生を抑制し、かつ保存による重負荷特性の低下を抑制する。

【構成】 亜鉛の腐食抑制剤として水酸化リチウムなどのリチウム塩を電解液に添加し、負極集電体の表面を亜鉛、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属でメッキし、かつ電解液中の水酸化カリウムの濃度を35~45重量%にし、酸化亜鉛の濃度を3~7重量%にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として無水銀の亜鉛を用いる筒形アルカリ電池において、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液に添加し、負極集電体の表面を亜鉛、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属でメッキし、かつ電解液中の水酸化カリウムの濃度が35～45重量%で、酸化亜鉛の濃度が3～7重量%であることを特徴とする筒形アルカリ電池。

【請求項2】 リチウム塩が水酸化リチウムで、その添加量が亜鉛に対して0.05～10重量%である請求項1記載の筒形アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、負極活物質として無水銀の亜鉛を用いる筒形アルカリ電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】負極活物質として亜鉛を用いる筒形アルカリ電池では、亜鉛の腐食による水素ガスの発生を抑制するために、亜鉛粒子の表面を水銀でアマルガム化することが行われていた。そして、その水銀量は、亜鉛に対する腐食抑制効果を重視して、多い場合、アマルガム化率（永化率）で10重量%近くまでに達していた（たとえば、「新しい電池」、東京電機大学出版局発行、昭和53年、第42頁）。

【0003】しかしながら、最近では水銀による環境汚染が問題になり、アマルガム化率を減少させることが要求されている。

【0004】そのため、水銀に代えて、インジウム、鉛、ガリウム、アルミニウム、ビスマスなどを亜鉛に添加して、亜鉛と合金化することによって亜鉛の腐食を抑制することが検討され、現在では、アマルガム化率を0.10～0.15重量%程度にまで低減できるようになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、今後、無水銀化していくためには、これまで提案されてきた添加金属だけでは充分といえず、また、従来から腐食抑制剤として提案されているラクトニトリルやカルバゾールなどの有機系インヒビターも、十分な効果を持つものがなく、無水銀化のための有効な手段となっていないのが現状である。

【0006】したがって、本発明は、負極活物質として無水銀の亜鉛を用いる筒形アルカリ電池において、環境汚染を引き起こすことなく、亜鉛の腐食を抑制して、亜鉛からの水素ガスの発生を抑制することを第1の目的とする。

【0007】また、無水銀の亜鉛を負極活物質として用いる筒形アルカリ電池では、上記のような亜鉛からの水素ガスの発生以外にも、従来はあまり問題になることが

なかった負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生という新たな問題が生じる。

【0008】すなわち、筒形アルカリ電池においては、負極集電体に関し、真鍮が導電性が高く、かつ強度があり、しかも他の高導電体に比べて安価であるという理由から、真鍮製のものが使用されているが、無水銀化に伴って、この真鍮製の負極集電体と亜鉛との接触部から水素ガスが発生するのである。

【0009】つまり、従来のように、亜鉛の腐食抑制のために水銀が使用されている場合には、負極集電体を負極剤中に浸漬すると、負極集電体の表面は亜鉛でメッキされると共に水銀でアマルガム化されるので、負極集電体からの水素ガスの発生がほとんど生じなかった。

【0010】しかし、水銀を使用しない電池では、水銀によるアマルガム化がないため、負極集電体を負極剤中に浸漬した場合に亜鉛メッキされにくい部分、たとえば、負極集電体の先端や、負極剤中から抜け出る部分などの亜鉛メッキがされにくい部分と亜鉛との接触部から水素ガスが発生するのである。

【0011】したがって、本発明は、この負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生を抑制することを第2の目的とする。

【0012】さらに、無水銀の亜鉛を負極活物質として用いる筒形アルカリ電池では、保存による重負荷特性の低下という問題も発生する。

【0013】したがって、本発明は、この保存による重負荷特性の低下を抑制することを第3の目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液に添加し、負極集電体の表面を亜鉛、スズ（錫）および鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属でメッキし、かつ電解液中の水酸化カリウムの濃度を35～45重量%にし、酸化亜鉛の濃度を3～7重量%に特定することによって、上記目的を達成したのである。

【0015】すなわち、電解液へのリチウム塩の添加によって、亜鉛の腐食を抑制して亜鉛からの水素ガスの発生を抑制するとともに、負極集電体の表面を上記特定の金属でメッキすることによって、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生を抑制し、電解液中の水酸化カリウムや酸化亜鉛の濃度を上記のように特定することによって、保存による重負荷特性の低下を抑制したのである。

【0016】つぎに、本発明の各構成要件について詳細に説明する。

【0017】リチウム塩としては、たとえば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウムなどが用いられる。特に水酸化リチウムは、水酸イオン（OH⁻）が電池に悪影響を及ぼさないので、本発明におけるリチウム塩として好適に用いられる。

【0018】上記のリチウム塩は、電解液に添加すると、電解液中に溶解してリチウムイオンとして存在するようになる。

【0019】電解液中のリチウムイオンが亜鉛の腐食を抑制し、亜鉛からの水素ガスの発生を抑制する理由は、現在のところ必ずしも明確ではないが、リチウムイオンが亜鉛イオンの溶出を抑制し、それによって亜鉛からの水素ガスの発生を抑制するものと考えられる。

【0020】リチウム塩の電解液への添加量としては、亜鉛に対して0.05～10重量%、特に0.1～5重量%が好ましい。

【0021】リチウム塩の電解液への添加量が亜鉛に対して0.05重量%より少ない場合は、亜鉛の腐食を抑制して亜鉛からの水素ガスの発生を抑制する効果が十分に発揮されず、またリチウム塩の電解液への添加量が亜鉛に対して10重量%より多くなると、リチウムイオンが二酸化マンガンの正極活物質の表面に吸着して、放電特性を低下させるおそれがある。

【0022】本発明では、負極集電体の表面を亜鉛、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属でメッキすることによって、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生を抑制するが、これについて詳しく説明すると、次の通りである。

【0023】まず、亜鉛でメッキした場合について説明すると、負極集電体の表面を亜鉛でメッキしておくと、負極集電体の素材である真鍮の露出部分がなくなるため、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生が抑制される。

【0024】また、負極集電体の表面をスズまたは鉛でメッキしておくと、スズや鉛は亜鉛よりイオン傾向が小さいので、負極集電体を負極剤中に浸漬したときに亜鉛と置換することがなく、したがって、負極集電体の素材である真鍮の露出部分が生じない。そして、これらのスズや鉛は真鍮よりもイオン化傾向が小さく、水素過電圧が高いので、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生が抑制されることになる。

【0025】もとより、亜鉛、スズおよび鉛をたとえば合金化することなどによって2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0026】負極集電体の表面へのメッキ方法としては、電解メッキ、無電解メッキのいずれも採用できる。メッキの厚みは、均一なメッキが得られればいくらでもよいが、通常は2～10 μ m程度にされる。ただし、このメッキ厚みの測定は、通常、負極集電体の長さ方向の中央部付近で行われる。

【0027】つぎに、保存による重負荷特性の低下およびその抑制について詳しく説明する。

【0028】無水銀の亜鉛を負極活物質として用いた筒形アルカリ電池では、従来の水銀を用いていた筒形アルカリ電池に比べて、保存による重負荷特性の低下が大き

くなる。

【0029】これは、電解液中の水酸化カリウムや酸化亜鉛の濃度が低いと保存中に亜鉛表面に酸化物ができやすく、これが保存後の放電に悪影響を与えるためであると考えられる。

【0030】本発明では、この保存による重負荷特性の低下を電解液中の水酸化カリウムや酸化亜鉛の濃度を特定することによって、抑制するのである。

【0031】すなわち、本発明では、電解液中の水酸化カリウムの濃度を35～45重量%、特に37～42重量%にし、酸化亜鉛の濃度を3～7重量%、特に5重量%以上にすることによって、保存による重負荷特性の低下を抑制するのである。

【0032】保存による重負荷特性の低下抑制という面からは、水酸化カリウム濃度をさらに高くしてもよいが、水酸化カリウムの濃度が高すぎると放電電圧が低くなり、所定電圧（通常、この種の電池では0.9V）までの放電持続時間が短くなるので、前記のように、水酸化カリウムの濃度の上限は45重量%にするのが適切である。

【0033】また同様に、保存による重負荷特性の低下抑制という面からは、酸化亜鉛の濃度をさらに高くしてもよいが、酸化亜鉛の濃度が7重量%を超えると、亜鉛の溶解などにより酸化亜鉛の濃度が少し増加しただけでも、沈澱物が生じ、その沈澱物が亜鉛の腐食を助長する傾向があるため、その上限は7重量%にするのが好ましい。

【0034】本発明においては、上記のようにリチウム塩を電解液に添加し、負極集電体の表面を特定の金属でメッキし、電解液中の水酸化カリウムや酸化亜鉛の濃度を特定の濃度にするに特徴があるが、それ以外は従来と同様の構成を採用することができる。

【0035】たとえば、負極活物質としての亜鉛には、亜鉛そのものはもとより、亜鉛にインジウム、鉛、ガリウム、アルミニウム、ビスマスなどを添加したものも用いることができるし、正極活物質としては、たとえば二酸化マンガンをなどを用いることができる。

【0036】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。なお、実施例に先立ち、電解液中へのリチウム塩の添加による亜鉛からの水素ガスの発生抑制効果および負極集電体の表面へのメッキによる負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生抑制効果ならびにリチウム塩の添加が放電持続時間に与える影響を実験例1で明らかにする。

【0037】実験例1

水酸化カリウムの濃度が35重量%、酸化亜鉛の濃度が5.5重量%のアルカリ水溶液を電解液として用い、この電解液にリチウム塩として水酸化リチウムを各種添加量で添加し、また真鍮製の負極集電体へのメッキの種類

を変えて、図1に示す構造の単3形アルカリ電池を作製した。

【0038】図1に示す電池について説明すると、図中、1は正極合剤であり、この正極合剤1は二酸化マンガンを正極活物質とし、これに導電助剤としてのリン状黒鉛とバインダーとしてのポリアクリル酸ソーダを加えて混合した合剤をリング状に成形して、端子付きの正極缶2内に挿入したものである。

【0039】3はセパレータであり、4はペースト状亜鉛からなる負極剤である。この負極剤4は、ヒスマス、インジウムおよび鉛を含有した粒度35～150メッシュの亜鉛粉末60重量部とポリアクリル酸ソーダ2重量部を乾式混合した後、電解液38重量部を加えて攪拌し、ゲル化させて、ペースト状に調製したものである。

【0040】5は負極集電体、6は封口体、7は金属ワッシャ、8は樹脂ワッシャ、9は絶縁キャップ、10は負極端子板、11は樹脂外装体であり、封口体6には図示していないが電池破裂防止用の薄肉部が設けられている。

*【0041】この電池における亜鉛の充填量は3.5gで、電解液量は2mlであり、上記負極集電体5は、真鍮製で、全長が30mm、その軸部の直径が1.5mmであり、封口体6の透孔に挿入され、その先端から約20mmの長さにならって負極剤4中に浸漬され、他方の端部は負極端子板10に溶接されている。

【0042】そして、上記電解液には水酸化リチウムが各種添加量で添加されており（ただし、比較のため、無添加のものもある）、負極集電体5の表面は各種金属でメッキされている（ただし、比較のため、メッキしていないものもある）。

【0043】それぞれの電池を60℃で40日間保存し、水素ガスの発生量を測定した。また、それぞれの電池について10Ω連続放電を行ない、その放電持続時間を測定した。その結果を表1～表3に示す。ガス発生量測定用の電池については、封口体6の薄肉部（いわゆる、ベント部）にあらかじめ穴をあけておいた。

【0044】

*【表1】

水酸化リチウムの添加量（亜鉛に対する重量%）	負極集電体のメッキの種類	水素ガス発生量（ml） 60℃、40日間	放電持続時間（時間） 10Ω連続
無添加	なし	3.0	17.5
0.01	なし	2.8	18.5
0.05	なし	2.2	18.5
0.1	なし	2.0	18.5
0.2	なし	1.8	18.2
1.0	なし	1.8	17.8
5.0	なし	1.8	17.5
10.0	なし	1.9	16.5
0.05	鉛	0.4	18.5
0.1	鉛	0.3	18.5
0.2	鉛	0.2	18.2
1.0	鉛	0.2	17.8
5.0	鉛	0.2	17.5

【0045】

【表2】

水酸化リチウムの添加量（亜鉛に対する重量％）	負極集電体のメッキの種類	水素ガス発生量（ml） 60℃、40日間	放電持続時間（時間） 10Ω連続
0.05	亜鉛	1.5	18.5
0.1	亜鉛	1.2	18.5
0.2	亜鉛	1.0	18.2
1.0	亜鉛	1.0	17.8
5.0	亜鉛	1.0	17.5
0.05	スズ	0.7	18.5
0.1	スズ	0.7	18.5
0.2	スズ	0.5	18.2
1.0	スズ	0.5	17.8
5.0	スズ	0.5	17.5

【0046】

* * 【表3】

水酸化リチウムの添加量（亜鉛に対する重量％）	負極集電体のメッキの種類	水素ガス発生量（ml） 60℃、40日間	放電持続時間（時間） 10Ω連続
0.05	鉛-スズ合金（組成10：90）	0.4	18.5
0.1	〃	0.3	18.5
0.2	〃	0.2	18.2
1.0	〃	0.2	17.8
5.0	〃	0.2	17.5
0.05	鉛-スズ合金（組成37：63）	0.4	18.5
0.1	〃	0.3	18.5
0.2	〃	0.2	18.2
1.0	〃	0.2	17.8
5.0	〃	0.2	17.5

【0047】表1～表3に示す結果からわかるように、水素ガスの発生抑制という面からは、水酸化リチウムの添加量（ただし、亜鉛に対する重量％、以下同様）は0.05重量％以上が好ましく、特に0.2重量％以上が好ましい。また、放電特性面からは、水酸化リチウムの添加量が5重量％を超えると放電持続時間が短くなるので、実用上、水酸化リチウムの添加量は0.05～5重量％が好ましく、水素ガスの発生抑制という面を考慮すると、特に0.1～5重量％、とりわけ0.2重量％前後が好ましいといえる。

【0048】負極集電体のメッキについては、亜鉛メッキ、スズメッキ、鉛メッキ、鉛-スズ合金メッキ（半田メッキ）のいずれも水素ガスの発生抑制効果があるが、

ガス発生の抑制効果は亜鉛メッキ、スズメッキ、鉛メッキ、鉛-スズ合金メッキの順に大きくなり、特に鉛メッキ、鉛-スズ合金メッキが効果が大きかった。

【0049】実施例1～12および比較例1～12
亜鉛粉末としてビスマス、インジウムおよび鉛を含有した無水銀の亜鉛を用い、電解液には水酸化リチウムを亜鉛に対して0.2重量％添加し、負極集電体には表面を鉛-スズ合金でメッキした真鍮製の負極集電体を用い、電解液中の水酸化カリウムおよび酸化亜鉛の濃度を種々に変えて、図1と同様の構造の単3形アルカリ電池を製作した。

【0050】得られた電池を、初度および60℃で20日間保存後に、それぞれ20℃で負荷5Ωの連続放電を

行い、放電容量を測定し、初度放電容量に対する保存後の放電容量の保持率を求めた。その結果を表4～表5に示す。

*【0051】
【表4】

*

	水酸化カリウムの濃度 (重量%)	酸化亜鉛の濃度 (重量%)	保持率 (%)
実施例1	35	3	75
実施例2	35	5	80
実施例3	37	3	80
実施例4	37	5	90
実施例5	38	3	85
実施例6	38	5	92
実施例7	40	3	88
実施例8	40	5	94
実施例9	42	3	88
実施例10	42	5	92
実施例11	45	3	85
実施例12	45	5	85

【0052】

※ ※【表5】

	水酸化カリウムの濃度 (重量%)	酸化亜鉛の濃度 (重量%)	保持率 (%)
比較例1	30	1	40
比較例2	30	3	50
比較例3	30	5	60
比較例4	33	1	50
比較例5	33	3	60
比較例6	33	5	70
比較例7	35	1	55
比較例8	37	1	60
比較例9	38	1	65
比較例10	40	1	65
比較例11	42	1	65
比較例12	45	1	65

【0053】表4～表5に示す結果からわかるように、電解液中の水酸化カリウムの濃度が35重量%以上、特に37重量%以上で、かつ酸化亜鉛の濃度が3重量%以上、特に5重量%以上で好ましい結果が得られる。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液に添加することによって、亜鉛の腐食を抑制して亜鉛からの水素ガスの発生を抑制するとともに、負極集電体の表面を亜鉛、スズおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属でメッキすることによって、負極集電体と亜鉛との接触部からの水素ガスの発生を抑制し、かつ電解液中の水

酸化カリウムの濃度を35～45重量%、特に37～42重量%にし、酸化亜鉛の濃度を3～7重量%、特に5重量%以上にすることによって、保存による重負荷特性の低下を抑制し、実用上問題のない筒形アルカリ電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

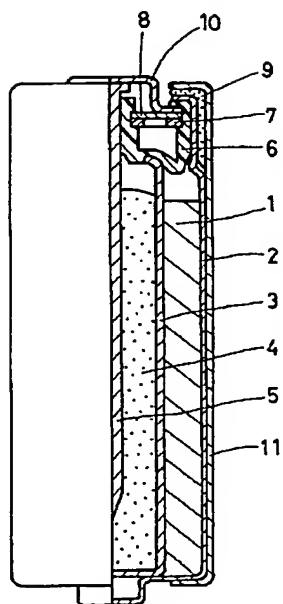
【図1】本発明に係るアルカリ電池の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 3 セバレータ
- 4 負極剤

5 負極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉原 正悦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 美和 優

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内